

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-238202

(43)Date of publication of application : 12.09.1995

(51)Int.Cl.

C08L 33/12
B32B 27/30
C08L 33/06
C08L 51/00

(21)Application number : 06-110023

(22)Date of filing : 24.05.1994

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(72)Inventor : KITAIKE YUKIO
TAYAMA SUEHIRO
NAKAGAWA KAZUHIKO
HATAKEYAMA HIROKI

(30)Priority

Priority number : 05127069 Priority date : 28.05.1993 Priority country : JP
06 992 10.01.1994

JP

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND ITS LAMINATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin composition having excellent flatting and a laminate.

CONSTITUTION: This thermoplastic resin composition comprises (A) 100 pts.wt. of an acrylic resin and (B) 1-40 pts.wt. of a hydroxyl group-containing straight- chain polymer composed of (b-1) 1-80 pts.wt. of a 1-8C alkyl group-containing acrylic acid hydroxyalkyl ester or methacrylic acid hydroxyalkyl ester, (b-2) 10-99wt.% of a 1-13C alkyl group-containing methacrylic acid alkyl ester, (b-3) 0-70wt.% of a 1-8C alkyl group-containing acrylic acid alkyl ester and 0-50wt.% of at least one of other copolymerizable vinyl monomers. A laminate having a filmy material on the surface layer is obtained from this thermoplastic resin composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3090844

[Date of registration] 21.07.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-238202

(43) 公開日 平成7年(1995)9月12日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/12	L J C			
B 3 2 B 27/30		A 8115-4F		C2
C 0 8 L 33/06	L J D			
51/00	L K S			

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平6-110023	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22) 出願日	平成6年(1994)5月24日	(72) 発明者	北池 幸雄 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社大竹事業所内
(31) 優先権主張番号	特願平5-127069	(72) 発明者	田山 未広 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社大竹事業所内
(32) 優先日	平5(1993)5月28日	(72) 発明者	中川 和彦 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三 菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平6-992		
(32) 優先日	平6(1994)1月10日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物及びその積層物

(57) 【要約】

【目的】 艶消性の優れた熱可塑性樹脂組成物および積層物を得ること。

【構成】 アクリル樹脂 (A) 100重量部と炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸ヒドロキシアルキルエステルまたはメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル (b-1) 1～80重量%と、炭素数1～13のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル (b-2) 10～99重量%と、炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル (b-3) 0～79重量%および共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0～50重量%からなる水酸基を有する直鎖状重合体 (B) 1～40重量部からなる熱可塑性樹脂組成物および該熱可塑性樹脂組成物から得られるフィルム状物を表面層に有することを特徴とする積層物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル樹脂(A)100重量部と炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸ヒドロキシアルキルエステルまたはメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル(b-1)1~80重量%と、炭素数1~13のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル(b-2)10~99重量%と、炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル(b-3)0~79重量%および共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0~50重量%からなる水酸基を有する直鎖状重合体(B)1~40重量部からなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1の熱可塑性樹脂組成物から得られるフィルム状物を表面層に有することを特徴とする積層物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は艶消し性に優れた熱可塑性樹脂組成物およびその積層物に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に樹脂成形品は艶があり、それが用途によっては重要な特性とされるが、一方ではこのような艶が無い方が好まれる用途も多い。とりわけ車両内装材、家具や電気機器のハウジング、壁紙等の用途には艶消し性が好まれる。

【0003】従来の熱可塑性樹脂の艶消し方法は、大別して(1)紋つけ加工、艶消し加工による方法と(2)無機物又は有機物の艶消し剤を添加する方法に分けられる。(1)の方法は一般に物性の低下が少ないという利点はあるものの生産性は悪く加工費がかさむ上、艶消し効果も不十分であり、多くの場合二次加工を施す用途には不向きである。逆に(2)の方法は生産性がそれほど低下せずに、艶消しの程度のコントロールも可能であり、二次加工を施す用途にも適用できるが、物性の低下という大きな問題を含んでいる。特にシリカゲルなどの無機物を艶消し剤として用いた場合には、耐衝撃性や強度などの物性の低下が著しい。

【0004】一方、有機物特に高分子系の艶消し剤を用いる方法が特開昭56-36535号公報に開示されているが、その方法は懸濁重合することによって得られる平均粒径35~500μの架橋ポリマーを用いる方法である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の高分子系の艶消し剤を使用する方法では、耐衝撃性や強度の物性の低下は小さいが、艶消し効果は不十分であった。また、該重合体を使用した樹脂をフィルム状に賦形した場合比較的ブツが発生しやすい。本発明はこれらの問題点を解決することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、アクリル樹脂(A)100重量部と炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸ヒドロキシアルキルエステルまたはメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル(b-1)1~80重量%と、炭素数1~13のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル(b-2)10~99重量%と、炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル(b-3)0~79重量%および共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0~50重量%からなる水酸基を有する直鎖状重合体(B)1~40重量部からなる熱可塑性樹脂組成物、および該熱可塑性樹脂組成物から得られるフィルム状物を表面層に有することを特徴とする積層物である。

【0007】本発明に用いるアクリル樹脂(A)としては公知のものが使用可能であるが、アクリル樹脂の中でも以下に示す多層構造重合体(C)及び重合体(D)が特に艶消し性発現に優れている。

【0008】以下に多層構造重合体(C)で使用されるモノマー組成を示す。

【0009】最内層重合体(C-a)を構成する炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルとしてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル等が単独または混合して用いられるがTgの低いものが好ましい。炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルとしてはメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル等が単独または混合して用いられる。これら(メタ)アクリル酸アルキルエステル(c-a1)は80~100重量%の範囲で用いられる。また、これら(メタ)アクリル酸アルキルエステルはその後多段階に統一して用いる場合が最も好ましいが、最終目的によっては2種以上の単量体を混合したり、他種の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを用いることができる。

【0010】共重合可能な2重結合を有する単量体(c-a2)としてはアクリル酸高級アルキルエステル、アクリル酸低級アルコキシエステル、アクリル酸シアノエチルエステル、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性単量体が好ましく、0~20重量%の範囲で用いられる。その他(C-a)成分中20重量%を越えない範囲でスチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が使用できる。

【0011】多官能性単量体(c-a3)としてはジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジメタクリル酸1,4-ブチレングリコールおよびジメタクリル酸プロピレングリコールのごときジメタクリル酸アルキレングリコールエステルが好ましく、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン

等のポリビニルベンゼンおよびジアクリル酸アルキレングリコールエステル等も使用可能である。これらの単量体はそれが含まれる層自体を橋架けするのに有効に働き、他層との層間の結合には作用しない。多官能性単量体(c-a3)は全く使用されなくてもグラフト交叉剤が存在する限りかなり安定な多層構造体を与えるが熱間強度等が厳しく要求される場合などその添加目的に応じて任意に用いられるが使用範囲は0~10重量%である。

【0012】グラフト交叉剤としては共重合性の α 、 β -不飽和カルボン酸またはジカルボン酸のアリル、メタリルまたはクロチルエステル、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸およびフマル酸のアリルエステルが挙げられる。特にメタクリル酸アリルが優れた効果を有する。その他トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等も有効である。このようなグラフト交叉剤は主としてそのエステルの共役不飽和結合がアリル基、メタリル基またはクロチル基よりはるかに早く反応し、化学的に結合する。この間アリル基、メタリル基またはクロチル基の実質上かなりの部分は次層重合体の重合中に有効に働き隣接二層間にグラフト結合を与えるものである。

【0013】グラフト交叉剤の使用量は極めて重要で上記成分(c-a1)~(c-a3)の合計量100重量部に対して0.1~5重量部、好ましくは0.5~2重量部の範囲で用いられる。0.1重量部以下の使用量ではグラフト結合の有効量が少なく、また5重量部を越える使用量では2段目に重合形成される架橋弾性重合体(C-b)との反応量がとなり本発明の特徴の1つである2層弾性体構造からなる2層架橋ゴム弾性体の弾性低下を招く。

【0014】本発明の多層構造重合体(C)中の最内層重合体(C-a)の含有量は5~35重量%、好ましくは5~15重量%であり架橋弾性重合体(C-b)の含有量より低いことが好ましい。

【0015】次に多層構造重合体(C)を構成する架橋弾性体(C-b)は該多層構造重合体にゴム弾性を与える主要な成分であり、これを構成する(c-b1)~(c-b3)成分およびグラフト交叉剤等は前述した最内層重合体(c-a1)~(c-a3)で使用了ものがそれぞれ用いられる。(c-b1)成分は80~100重量%、(c-b2)成分は0~20重量%、(c-b3)成分は0~10重量%、グラフト交叉剤は(c-b1)~(c-b3)の合計量100重量部に対して0.1~5重量部の範囲で使用される。

【0016】本発明の多層構造重合体(C)中の架橋弾性重合体(C-b)の含有量は10~45重量%の範囲が好ましく、前記最内層重合体(C-a)の含有量より高いことが好ましい。

【0017】なお、この2層架橋ゴム弾性体は下記の測

定法で求めたゲル含量が85%以上、膨潤度が3~13の範囲に設定されていることが優れた耐溶剤性および耐水白化性を得るために必要である。

【0018】(ゲル含有量、膨潤度の測定法) J I S K-6388に準じ2層架橋ゴム弾性重合体を所定量採取し、25℃、48時間メチルエチルケトン(以下MEKと略記する)中に浸透膨潤後引き上げ、付着した、MEKを拭い取った後その重量を測定し、その後減圧乾燥機中でMEKを除去し恒量になった絶乾重量をよみとり次式により算出する。

【0019】

膨潤度 = (MEK膨潤後の重量 - 絶乾重量) / 絶乾重量
ゲル含有量(%) = (絶乾重量 / 採取サンプルの重量) * 100

さらに、本発明の多層構造重合体(C)を構成する最外層重合体(C-c)は該多層構造重合体に成形性、機械的性質を分配するのに関与するものであり、これを構成する(c-c1)および(c-c2)成分は前述した(c-a1)成分および(c-a2)成分と同等のものが使用される。(c-c1)成分は51~100重量%、(c-c2)成分は0~49重量%の範囲でそれぞれ使用される。なお、最外層重合体(C-c)単独のTgは優れた耐溶剤性や耐水白化性を得るために60℃以上好ましくは80℃以上であることが必要である。当該重合体(C-c)単独のTgが60℃未満では後述の最終重合体のゲル含量がたとえ50%以上であってもその耐溶剤性、耐水白化性は優れたものとならない。

【0020】本発明の多層構造弾性重合体(C)中の最外層重合体(C-c)の含有は10~80重量%、好ましくは40~60重量%である。

【0021】本発明の多層構造重合体(C)は上記最内層重合体(C-a)、架橋弾性重合体(C-b)、および最外層重合体(C-c)を基本構造とし、さらに該重合体(C-b)層と該重合体(C-c)層間に10~90部の炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル(c-d1)、90~10重量%の炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル(c-d2)、0~20重量%の共重合可能な2重結合を有する単量体(c-d3)、0~10重量%の多官能性単量体(c-d4)の合計量100重量部に対して0.1~5重量部のグラフト交叉剤の組成から構成される中間層(C-d)が、中間層(C-d)のアクリル酸アルキルエステル量が架橋弾性重合体(C-b)から最外層(C-c)に向かって単調減少するように少なくとも一層配設されているものである。ここで(c-d1)~(c-d4)の成分およびグラフト交叉剤は最内層重合体(C-a)に使用される各成分と同様のものである。中間層(C-d)に使用されるグラフト交叉剤は各重合体層を密に結合させ優れた諸性質を得るのに必須である。

【0022】本発明の多層構造重合体(C)中の中間層(C-d)の含有量は5~35重量%であり、5重量%未満では中間層としての機能を失い、また35重量%を越えると最終重合体のバランスをくずすので好ましくない。

【0023】本発明の多層構造重合体(C)は上記各(C-a)、(C-b)、(C-c)および(C-d)の重合体層から構成されるものであるが、該多層構造重合体と水酸基を有する共重合体(B)からなる熱可塑性樹脂に優れた艶消性を発現させるには、該多層構造重合体のゲル含量が50%以上であることが好ましい。さらに該多層構造重合体が優れた耐溶剤性、耐水白化性を得るためにも、ゲル含量が50%、このましくは60%以上であることが必要である。この場合のゲル含有量とは2層架橋ゴム弾性体自体と、中間層(C-d)および最外層重合体(C-c)の該架橋ゴム弾性体へのグラフト成分を含むものであり、ここでゲル含有量とは多層構造重合体の1重量%MEK溶液を調製し25℃にて一昼夜放置後遠心分離後に、16000r.p.m.で90分間遠心分離を施した後の不溶分の重量%である。成分としては2層架橋ゴム弾性体とグラフト層との加算重量であり、グラフト率で置き換えることもできるが本発明では特殊な構造を有するのでゲル含有量をもってグラフト量の目安とした。

【0024】本発明を実施するのに際して注意すべきことは金属塩を用いて塩析処理する場合、最終生成物中への金属残存量を500ppm以下にすることが重要であり、大きな特徴の一つである。

【0025】本発明の多層構造重合体(C)の製造方法としては乳化重合法による逐次多段重合法が最も適した重合法であるが特にこれに制限されることはなく、例えば乳化重合後最外層重合体(C-c)の重合時に懸濁重合系に転換させる乳化懸濁重合によって行うことができる。

【0026】次に重合体(D)について組成、製造法を示す。

【0027】重合体(D)は熱可塑性重合体(D-1)0.1~20重量%、ゴム含有重合体(D-2)5~80重量%、熱可塑性重合体(D-3)0~93.9重量部の合計が100重量%から成る。以下において(D-1)~(D-3)の各重合体について説明する。

【0028】重合体(D)成分中の熱可塑性重合体(D-1)は、メタクリル酸メチル50~100重量%と共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0~50重量%とからなり、重合体の還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mlに溶解し、25℃で測定)が0.1L/gを越える重合体であり、フィルム成形性に対し重要な役割を示す成分である。熱可塑性重合体(D-1)の還元粘度は重要であり、還元粘度が0.1L/g以下であれば、厚み精度の良好なフィルムとならな

い。還元粘度は通常0.1L/gを越えて2L/g以下、好ましくは、0.2~1.2L/gである。

【0029】熱可塑性重合体(D-1)において、メタクリル酸メチルと共に重合可能なビニル単量体としては、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル化合物、ビニルシアン化合物を使用することができる。

【0030】熱可塑性重合体(D-1)の製造は乳化重合法によることが好ましく、通常の乳化重合法、後処理法により、粉末状で回収することができる。

【0031】ゴム含有重合体(D-2)は、樹脂組成物に優れた耐衝撃性、伸度を付与する作用を有し、アクリル酸アルキルエステルをゴム主成分として含む多層構造を有するグラフト共重合体である。さらに良好な艶消し性発現に必要な成分である。ゴム含有重合体(D-2)は、アクリル酸アルキルエステル50~99.9重量%、共重合可能な他のビニル単量体0~40重量%及び共重合性の架橋性単量体0.1~10重量%からなる単量体混合物を重合させて得られた弾性共重合体100重量部の存在下にメタクリル酸エステル50~100重量%と、これと共重合可能なビニル系単量体0~50重量%からなる単量体またはその混合物10~2000重量部を少なくとも1段階以上で重合させることにより得られる。

【0032】ここで用いられるアクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル基の炭素数1~8のものが用いられ、そのうちアクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル等が好ましい。

【0033】弾性共重合体を得るに際しては、40重量%以下の共重合可能な他のビニル単量体を共重合させることができる。ここで用いるビニル単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル等のメタクリル酸アルキルエステル、スチレン、アクリルニトリルなどが好ましい。

【0034】さらに共重合性の架橋性単量体を使用する。用いる架橋性単量体としては特に限定する必要はないが、好ましくは、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ブタンジオール、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、マレイン酸ジアリル、トリメチロールトリアクリレート、アリルシンナメート等が挙げられ、これらを単独または組み合わせて用いることができる。

【0035】弾性共重合体にグラフトされる単量体としては、メタクリル酸アルキルエステル50重量%以上が使用され、具体的には、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。さらに共重合可能な他のビニル単量体50重量%以下が使用され、特に限定されていないが具体的には、

アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸アルキルエステル、スチレン、アクリルニトリルなどが挙げられる。

【0036】グラフトさせる単量体混合物は弾性共重合体100重量部に対し10~2000重量部、好ましくは20~200重量部が使用され、少なくとも1段以上で重合することができる。

【0037】本発明中のゴム含有重合体(D-2)は、通常の乳化重合で得られる。なお、重合時に連鎖移動剤、その他の重合助剤等を使用してもよい。連鎖移動剤は公知のものが使用できるが好ましくはメルカプタン類である。

【0038】この様にして得られたゴム含有重合体(D-2)は重合体(D)中、5~80重量%の範囲で使用されるが、艶消し性発現のために好ましくは30重量%、更に好ましくは50重量%以上使用することが望ましい。

【0039】本発明で使用される熱可塑性重合体(D-3)は、炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸エステル50~99.9重量%と、炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸エステル0.1~50重量%と、これと共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0~49.9重量%とからなり、重合体の還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mlに溶解し、25℃で測定)が0.1L/g以下である重合体である。

【0040】熱可塑性重合体(D-3)で使用されるメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等が使用できるが、メタクリル酸メチルが最も好ましい。アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等が使用できる。アクリル酸エステルは0.1~50重量%の範囲で使用され、好ましくは0.5~40重量%の範囲である。共重合可能な他のビニル単量体としては公知の単量体が使用できる。

【0041】熱可塑性重合体(D-3)の製造方法は、特に限定されないが、通常の懸濁重合、乳化重合、塊状重合等の方法で重合できる。なお、重合時に連鎖移動剤、その他の重合助剤などを使用してもよい。連鎖移動剤は公知のものが使用できるが好ましくはメルカプタン類である。

【0042】次に、本発明に用いられる水酸基を有する直鎖状重合体(B)を得るのに適した組成を示す。

【0043】アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、または/及びメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステルには、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル等が含まれる。これらの中でも特にメタクリル酸2-ヒドロキシエチルが好ま

しい。

【0044】アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、または/及びメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの使用量は1~80重量%の範囲である。1重量%未満では艶消し効果は不十分である。一方、80重量%を超えると伸度の低下あるいは表面状態が不良となる場合がある。艶消し性発現のために好ましい使用範囲は、5~50重量%である。更に好ましくは20~50重量%の範囲で使用する事が望ましい。

【0045】メタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等の低級メタクリル酸アルキルエステルが好適で、中でもメタクリル酸メチルが好ましい。メタクリル酸アルキルエステルの使用量は10~99重量%の範囲であることが必要である。好ましくは30~85重量%の範囲で使用する事が望ましい。

【0046】アクリル酸アルキルエステルは79重量%までの範囲で使用でき、具体的にはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等の低級アクリル酸アルキルエステルが好適である。アクリル酸アルキルエステルは0.5~40重量%の範囲で使用する事が望ましい。さらに好ましくは5~25重量%である。

【0047】さらに、本発明の直鎖状重合体(B)には50重量%までの範囲でその他のビニル単量体の少なくとも1種を使用できる。具体的には、公知のモノマーが使用可能で例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ハロゲン化スチレン等のビニル芳香族モノマー、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸および共重合可能なカルボン酸とそのエステル類のうちアルキル基の炭素数1~13メタクリル酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数1~8のアクリル酸アルキルエステルを除いたもの、塩化ビニル、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル類、アクリロニトリル等が含まれる。

【0048】本発明の直鎖状重合体(B)の製造方法は特に限定されないが、コスト面から懸濁重合による方法が好ましい。

【0049】懸濁重合の開始剤としては通常の懸濁重合に使用されるものが用いられ、有機過酸化物、アゾ化合物を挙げることができる。

【0050】懸濁安定剤としては通常用いられるものが用いられ、有機コロイド性高分子物質、無機コロイド性高分子物質、無機微粒子及びこれらと界面活性剤との組み合わせを挙げることができる。

【0051】メルカプタン等の重合度調節剤を用いることは可能であり、それらを用いて分子量分布を調節する方がむしろ好ましい場合が多い。

【0052】懸濁重合は通常懸濁安定剤の存在下にモノマー類を重合開始剤とともに水性懸濁して行われる。そ

れ以外にもモノマーに可溶な重合物をモノマーに溶かし込んで使用して行うこともできる。

【0053】この様にして得た直鎖状重合体(B)の配合量はアクリル樹脂(A)100重量部に対して1~40重量部の範囲である。良好な艶消し性を得るためには、2.0重量部以上を使用するのが好ましい。

【0054】本発明の特徴の一つとしてアクリル樹脂として(C)及び(D)を使用した場合、曇価が改善されることが挙げられる。アクリル樹脂をフィルムで使用する時の用途として、塩化ビニル樹脂に耐候性改善の目的でラミネートされることがある。この場合、塩化ビニル樹脂に印刷されている模様ははっきり見える事が必要であり、アクリル樹脂フィルムの曇価が低いことが望ましい。厚み50μのフィルムにし、石鹼水を塗布し表面を平滑にした場合の曇価が10%以下であることが好ましい。

【0055】本発明の樹脂組成物の混合方法としては、混合物が同時にせん断圧縮される様なスクリュウ型押出機を通すとか、加熱ロール間での混練、パーバリー型ミキサーの如き、加熱高せん断混合装置中での混合等の適当な方法が一般に用いられる。

【0056】本発明の樹脂組成物は必要に応じて一般の配合剤、例えば安定剤、滑剤、加工助剤、耐衝撃助剤、可塑剤、発泡剤、充填剤、着色剤などを含むことができる。このようにして得られる本発明樹脂組成物は、通常の方法、例えばT-ダイ法、インフレーション法、カレンダー法、押出成形法などで容易にフィルム、シート等の成形が出来る。更に熱可塑性樹脂組成物を表層に有する、艶消し性に優れた熱可塑性樹脂積層物を製造することができる。熱可塑性樹脂組成物が積層される基材としては、公知の熱可塑性樹脂が使用できるが、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ABS樹脂が好ましい。

【0057】熱可塑性樹脂組成物を用いた艶消し性に優*

アクリル酸メチル	20部
メタクリル酸メチル	60部
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	20部
トードシルメルカプタン	0.5部
ラウロイルパーオキサイド	1部
第三リン酸カルシウム	5部
水	250部

容器内を十分に窒素ガスで置換した後、上記混合物の混合物を攪拌しながら75℃まで加熱し、窒素ガス気流中で重合を進めた。3時間後に90℃に昇温してさらに45分保持して重合を完了し、脱水、乾燥して直鎖状重合体(B)を得た。

【0067】(2)多層構造重合体(C)の製造
冷却器付き重合容器内にイオン交換水 250部、スルフォコハク酸のエステルソーダ塩 2部、ソジウムフォルムアルデヒドスルホキシレート 0.05部を仕込、

*れた熱可塑性樹脂積層物の製造法としては、一方のフィルムを形成した後他の重合体を含む溶液を流延して溶剤を除去する方法など、特に制限なく公知の積層方法が採用できるが、押出機を用いての共押出法、押出ラミネーション法、および加熱ロールを使用しての熱ラミネーション法が好ましい。

【0058】また、本発明の熱可塑性樹脂積層物は、表面層の熱可塑性樹脂組成物と基材の熱可塑性樹脂との間に中間層を設けることもできる。

【0059】更にこの艶消し性に優れた熱可塑性樹脂組成物及び積層物は容易に印刷を施すことが可能でその意匠効果を著しく高めることができる。

【0060】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、下記実施例における部数はすべて重量基準である。

【0061】また、実施例中で用いた評価方法は下記の通りである。

【0062】(1)60度表面光沢度は村上色彩研究所製光沢計GM-26Dで評価した。

【0063】(2)表面状態：分散性の評価の目安として表面状態(粗さ、均一性)を目視評価した。

【0064】○：非常に良好

△：普通

×：不良

(3)曇価は日本精密光学株式会社製、ヘーズメーターSEP-H-SSを用いて、フィルムの表面に石鹼水を塗布して測定した。

【0065】実施例1

(1)水酸基を有する直鎖状重合体(B)の製造
攪拌機、還流冷却器、窒素ガス導入口等の付いた反応容器に次の混合物を仕込んだ。

【0066】

20部
60部
20部
0.5部
1部
5部
250部

窒素下で攪拌後メチルメタクリレート1.6部、ブチルアクリレート8部、1,3ブチレングリコールジメタクリレート0.4部、アリルメタクリレート0.1部、およびキュメンハイドロパーオキサイド0.04部からなる混合物を仕込む。70℃に昇温後60分間反応を継続させ最内層重合体(C-a)の重合を完結する。続いて架橋弾性重合体(C-b)を形成するメチルメタクリレート1.5部、ブチルアクリレート22.5部、1,3ブチレングリコールジメタクリレート1.

0部、アリルメタクリレート 0.25部、およびキエメンハイドロパーオキサイド0.05部からなる混合物を60分間で添加し重合して2層架橋ゴム弾性体を得た。

【0068】得られた2層架橋ゴム弾性体の膨潤度、ゲル含量を前述した方法により求めたところそれぞれ、10%、90%であった。

【0069】続いて中間層(C-d)としてメチルメタクリレート 5部、ブチルアクリレート 5部、アリルメタクリレート 0.1部の混合物を反応させ、最後に10最外層重合体(C-c)としてメチルメタクリレート 52.25部、ブチルアクリレート 2.75部の組成からなる混合物を反応させ重合を完了した。得られた重合体エマルジョンを重合体100部に対して5部の増化*

*カルシウムをもちいて塩析し洗浄後、乾燥し多層構造重合体(C)を得た。

【0070】最終重合体組成物中のカルシウムの残存量はほぼ200ppmであった。

(3) 艶消し性熱可塑性樹脂組成物の製造

実施例1(2)で得られた多層構造重合体100部に対して、実施例1(1)で得られた直鎖状重合体(B)を10部配合して混合し、2軸押出機で、240℃で押し出し切断してペレット化した。得られたペレットを乾燥後T-ダイ法で240℃で製膜し50μ程度の厚みのフィルムとし、その60度表面光沢度、フィルムの表面状態、曇価を評価した。結果を表1に示す。

【0071】

【表1】

	直鎖状重合体(B) / (部)			配合量 (部)	60度 光沢度 (%)	表面 状態	曇価 (%)
	ヒドロキシアルキル (メタ)アクリレート	メチル メタクリレート	アルキル アクリレート				
実施例1	2-HEMA 20	60	MA 20	10	13	○	7.32
実施例2	2-HEMA 50	40	MA 10	5	10	○	8.37
実施例3	2-HEMA 20	60	MA 20	20	10	○	8.89
実施例4	2-HEMA 20	60	MA 20	5	23	○	6.98
実施例5	2-HEMA 20	60	EA 20	10	14	○	—
実施例6	2-HEMA 20	60	BA 20	10	19	○	—
実施例7	2-HPMA 20	60	MA 20	10	15	○	—
実施例8	4-HBA 20	80	MA 20	10	17	○	—
比較例1				—	144	○	0.44
比較例2	架橋性艶消剤 三菱レイヨン メタブレンF410使用			10	29	△	15.5
比較例3	使用せず	80	MA 20	10	130	○	—
比較例4	2-HEMA 0.3	79.7	MA 20	40	61	○	—
比較例5	2-HEMA 85	10	MA 5	10	42	×	—

2-HEMA: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート
2-HPMA: 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート
4-HBA: 4-ヒドロキシブチルアクリレート

MA: メチルアクリレート
EA: エチルアクリレート
BA: ブチルアクリレート

【0072】実施例2~8

直鎖状重合体(B)の組成及び多層構造重合体(C)への配合量を表1に示す通りに変更した以外は実施例1(3)と同様に実験を行った。結果を表1に併記する。

【0073】実施例9(艶消し性に優れた熱可塑性樹脂積層物の製造)

実施例1(2)で得られた多層構造重合体100部に対して、実施例1(1)で得られた直鎖状重合体を10部配合して混合し、2軸押出機で、240℃で押し出し切※

※断してペレット化した。得られたペレットを乾燥後、アクリル樹脂ペレット(三菱レイヨン製 アクリベットVH)とともに、共押出成形法で艶消し性熱可塑性樹脂層が100μ、アクリル樹脂層が2mmとなるように、240℃で成形し艶消し性に優れた熱可塑性樹脂積層物を得た。その60度表面光沢度とフィルムの表面状態を評価した。結果を表2に示す。

【0074】

【表2】

	熱可塑性樹脂 種類	熱可塑性積層物 製造方法	60度 光沢度	表面 状態
実施例9	アクリル	共押出成形法	13	○
実施例10	ポリカーボネート	共押出成形法	12	○
実施例11	塩化ビニル	共押出成形法	14	○
実施例12	ABS	共押出成形法	13	○
実施例13	アクリル	押出ラミネーション	20	○
実施例14	塩化ビニル	熱ラミネーション	6	○

【0075】実施例10

艶消し性熱可塑性樹脂組成物が積層される熱可塑性樹脂を、ポリカーボネート樹脂（GEプラスチック製 レキサンML-5500）に変更し、280℃で成形する以外は実施例9と同様に実験を行った。結果を表2に併記する。

【0076】実施例11

艶消性熱可塑性樹脂組成物が積層される熱可塑性樹脂を、塩化ビニル樹脂（P=720）100部、安定剤（ジブチルスズマレエート）3部、耐衝撃助剤（三菱レイオン、メタブレンC-102）10部、加工助剤（三菱レイオン、メタブレンP-551）1部、滑剤（ブチルステアレート）1部から成る硬質塩化ビニル樹脂に変更し、200℃で成形する以外は実施例9と同様に実験を行った。結果を表2に併記する。

【0077】実施例12

艶消性熱可塑性樹脂組成物が積層される熱可塑性樹脂を、ABS樹脂（三菱レイオン製 ダイアベットABS 3001M）に変更し、240℃で成形する以外は実施例9と同様に実験を行った。結果を表2に併記する。

【0078】実施例13

艶消性に優れた熱可塑性積層物の製造法を、押出ラミネーション法に変更する以外は実施例9と同様に実験を行った。具体的には実施例1（2）で得られた多層構造重合体100部に対して、実施例1（1）で得られた直鎖状重合体を10部配合して混合し、2軸押出機で、240℃で押し出し切断してベレット化した。得られたベレットを乾燥後、T-ダイ法で240℃で製膜し50μ程度の厚みのフィルムを得た。次に240℃でアクリル樹脂（アクリベックVH）を押出成形して2mmシート状に成形する際に、熔融アクリル樹脂と冷却ロールの間に前出フィルムを導入することにより、押出ラミネーションを行った。結果を表2に併記する。

【0079】実施例14

艶消性に優れた熱可塑性積層物の製造法を、熱ラミネーション法に変更する以外は実施例9と同様に実験を行った。

アクリル酸ブチル	77部
スチレン	22.7部
メタクリル酸アリル	0.3部
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム	2.0部
脱イオン水	300部
過硫酸カリ	0.3部
燐酸二ナトリウム12水塩	0.5部
燐酸水素ナトリウム2水塩	0.3部

この弾性体ラテックス100重量部（固形分として）を反応容器に取り、攪拌しながら充分窒素置換した後、80℃に昇温し、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.125部、脱イオン水2部からなる水溶液を添加後、温度を80℃に保ちながらメタクリル酸メチル60部、n-オクチルメルカプタン0.05部、t-ブ

＊た。具体的には実施例1（3）で得られたフィルムをエンボス付きラミネートロールを用い、厚み100μの軟質塩化ビニルフィルムと150℃、30kg/cm²の条件で熱ラミネーションを行った。結果を表2に併記する。

【0080】実施例15

（1）直鎖状重合体（B）の製造

アクリル酸メチル10部とメタクリル酸メチルと種々のメタクリル酸ヒドロキシアルキルを表2に示す割合で混合したものに、n-オクチルメルカプタン0.35部を溶解し、重合触媒としてラウロイルパーオキサイド0.35部、懸濁重合分散剤としてメタクリル酸メチルとメタクリル酸スルホエチルナトリウム塩の共重合体0.02部、硫酸ナトリウム0.35部、分散媒としてイオン交換水145部を反応容器に混入し、70℃で重合させ内温がピークに達した後95℃で30分間保持後冷却し、ろ過、水洗、乾燥し、水酸基を有する直鎖状重合体（B）を得た。

【0081】（2）熱可塑性重合体（D-1）の製造

反応容器に窒素置換したイオン交換水200部を仕込み、乳化剤オレイン酸カリ1部、過硫酸カリ0.3部を仕込んだ。続いてメタクリル酸メチル40部、アクリル酸n-ブチル10部、n-オクチルメルカプタン0.005部を仕込み、窒素雰囲気下65℃にて3時間攪拌し重合を完結させた。ひき続いてメタクリル酸メチル48部、アクリル酸n-ブチル2部からなる単量体混合物を2時間わたり滴下して滴下終了後2時間保持を行い重合を完結させた。得られたラテックスを0.25%硫酸水溶液に添加し、重合体を酸析後脱水、水洗、乾燥し、粉体状で重合体を回収した。得られた重合体の還元粘度 η_{sp}/c は0.38L/gであった。

【0082】（3）ゴム含有重合体（D-2）の製造

反応容器に下記のような割合の原料を仕込み、窒素雰囲気下50℃で4時間攪拌を行いながら重合を完結させ、弾性体ラテックスを得た。

【0083】

77部
22.7部
0.3部
2.0部
300部
0.3部
0.5部
0.3部

チルヒドロパーオキサイド0.125部からなる混合物を2時間にわたり滴下後2時間保持し重合を完結させた。得られた共重合体ラテックスを塩析後脱水し、水洗、洗浄を行い粉体状でゴム含有重合体を得た。

【0084】（4）艶消し性に優れた熱可塑性樹脂組成物の製造

上記のごとくして、実施例15(1)で得られた直鎖状重合体(B)、(2)で得られた熱可塑性重合体(D-1)、(3)で得られたゴム含有重合体(D-2)、熱可塑性重合体(D-3)であるメタクリル酸メチル/アクリル酸メチル共重合体(メタクリル酸メチル/アクリル酸メチル=90/10、 $\eta_{sp}/c=0.051\text{L/g}$)、を表4に示す割合でヘンシェルミキサーで混合した。次いで40mmφのスクリュウ型押出機(L/D=26)を用いてシリンダー温度200~260℃、ダイ温度250℃で熔融混練し、ペレット化した。得られたペレットを乾燥した後、下記の条件を用いて押出成形し、フィルムを得た。

【0085】300mmTダイ付き40mmφ(スクリュウ径)押出機

樹脂温度 245℃

吐出量 15kg/時(厚さ20μm用)

得られたフィルムの成形性、光沢度、フィルム外観を表4に示す。

【0086】実施例16~29

表3に示す通りに重合モノマー組成と、表4に示す通り 20

に直鎖状重合体(B)及び各重合体(D-1)~(D-*

*3)の添加量を変更する以外は実施例15(4)と同様に実験した。結果を表4に示す。

【0087】

【表3】

	MA 部	MMA 部	HEMA 部	HPMA 部	HEA 部
重合体1	10	85	5	0	0
重合体2	10	70	20	0	0
重合体3	10	60	30	0	0
重合体4	10	40	50	0	0
重合体5	10	70	0	20	0
重合体6	10	70	0	0	20
重合体7	10	70	10	10	0
重合体8	5	75	20	0	0
重合体9	10	5	85	0	0

MA:アクリル酸メチル
MMA:メタクリル酸メチル
HEMA:メタクリル酸ヒドロキシエチル
HPMA:メタクリル酸ヒドロキシプロピル
HEA:アクリル酸ヒドロキシエチル

【0088】

【表4】

	熱可塑性 重合体 (D-1) 添加量(部)	ゴム含有 重合体 (D-2) 添加量(部)	熱可塑性 重合体 (D-3) 添加量(部)	直鎖状 重合体(B)		フィルム成形性	フィルム光沢度 (%)	外観
				種類	添加量(部)			
実施例15	5.6	55.5	38.9	1	11.1	○	50	○
実施例16	5.6	55.5	38.9	2	11.1	○	27	○
実施例17	5.6	55.5	38.9	3	11.1	○	23	○
実施例18	5.6	55.5	38.9	3	20.0	○	18	○
実施例19	5.6	55.5	38.9	4	11.1	○	18	○
実施例20	5.3	52.6	42.1	5	5.3	○	48	○
実施例21	5.6	55.5	38.9	5	11.1	○	32	○
実施例22	5.6	55.5	38.9	6	11.1	○	35	○
実施例23	5.6	55.5	38.9	7	11.1	○	41	○
実施例24	5.6	55.5	38.9	8	11.1	○	36	○
実施例25	0.6	55.5	43.9	4	11.1	○	22	○
実施例26	2.2	55.5	42.3	4	11.1	○	20	○
実施例27	11.1	11.1	77.8	4	11.1	○	40	○
実施例28	11.1	93.4	55.5	4	11.1	○	32	○
実施例29	2.2	77.8	20	4	11.1	○	15	○
比較例6	5.6	55.5	38.9	F410	11.1	○	30	△
比較例7	5	50	45	-	0	○	115	○
比較例8	0	55.5	44.5	2	11.1	×1)	-	-
比較例9	5.6	55.5	38.9	9	11.1	○	-	×2)

1) 厚みむらのためフィルム化不能

2) ブツ多発による外観不良

【0089】実施例30(艶消し性に優れた熱可塑性樹脂積層物の製造)

実施例15で得られた重合体(D)100部に対して、実施例17で得られた直鎖状重合体(B)を10部配合して混合し、2軸押出機で、240℃で押し出し切断してペレット化した。得られたペレットを乾燥後、アクリル樹脂ペレット(三菱レイヨン製 アクリベットVH) 50

とともに、共押出成形法で艶消し性熱可塑性樹脂(I)層が100μ、アクリル樹脂層が2mmとなるように、240℃で成形し艶消し性に優れた熱可塑性樹脂積層物を得た。その60度表面光沢度とフィルムの表面状態を評価した。結果を表5に示す。

【0090】

【表5】

	熱可塑性樹脂種類	熱可塑性積層物製造方法	60度表面光沢度	表面状態
実施例30	アクリル	共押出成形法	24	○
実施例31	ポリカーボネート	共押出成形法	23	○
実施例32	塩化ビニル	共押出成形法	23	○
実施例33	ABS	共押出成形法	24	○
実施例34	アクリル	押出ラミネーション	27	○
実施例35	塩化ビニル	熱ラミネーション	15	○

【0091】実施例31

艶消し性熱可塑性樹脂組成物が積層される熱可塑性樹脂を、ポリカーボネート樹脂（GEプラスチック製 レキサンML-5500）に変更し、280℃で成形する以外は実施例30と同様に実験を行った。結果を表5に併記する。

【0092】実施例32

艶消し性熱可塑性樹脂組成物が積層される熱可塑性樹脂を、塩化ビニル樹脂（P=720）100部、安定剤（ジブチルスズマレエート）3部、耐衝撃助剤（三菱レイヨン、メタブレンC-102）10部、加工助剤（三菱レイヨン、メタブレンP-551）1部、滑剤（ブチルスチレート）1部から成る硬質塩化ビニル樹脂に変更し、200℃で成形する以外は実施例30と同様に実験を行った。結果を表5に併記する。

【0093】実施例33

艶消し性熱可塑性樹脂組成物が積層される熱可塑性樹脂を、ABS樹脂（三菱レイヨン製 ダイアベットABS 3001M）に変更し、240℃で成形する以外は実施例30と同様に実験を行った。結果を表5に併記する。

【0094】実施例34

艶消し性に優れた熱可塑性積層物の製造法を、押出ラミネーション法に変更する以外は実施例30と同様に実験を行った。具体的には実施例15で得られた重合体（D）100部に対して、実施例17で得られた直鎖状重合体を10部配合して混合し、2軸押出機で、240℃で押し出し切断してベレット化した。得られたベレットを乾燥後、T-ダイ法で240℃で製膜し50μ程度の厚みのフィルムを得た。次に240℃でアクリル樹脂（アクリベツVH）を押出成形して2mmシート状に成形する際に、熔融アクリル樹脂と冷却ロールの間に前出フィルムを導入することにより、押出ラミネーションを行った。結果を表5に併記する。

【0095】実施例35

艶消し性に優れた熱可塑性積層物の製造法を、熱ラミネーション法に変更する以外は実施例17と同様に実験を行った。具体的には実施例17で得られたフィルムをエンボス付きラミネートロールを用い、厚み100μの軟質塩化ビニルフィルムと150℃、30kg/cm²の条件で熱ラミネーションを行った。結果を表5に併記する。

【0096】比較例1

実施例1（2）で得られた多層構造重合体のみを、実施例1（3）と同様に製膜し50μ程度の厚みのフィルムとし、その60度表面光沢度とフィルムの表面状態を評価し表1に示した。本比較例より直鎖状重合体（B）を使用しないと艶消し性の発現がないことがわかる。

【0097】比較例2

実施例1（2）で得られた多層構造重合体に、架橋性艶消剤（三菱レイヨンメタブレンF410）10部配合し、実施例1（3）と同様に製膜し50μ程度の厚みのフィルムとし、その60度表面光沢度とフィルムの表面状態を評価し表1に示した。本比較例より（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルの共重合により表面状態を損なわずに、艶消性が改善されることがわかる。

【0098】比較例3～5

直鎖状重合体（B）の組成を表1に示す通りに変更した以外は実施例1と同様に実験を行った。結果を表1に併記する。比較例の結果より本発明に用いられる直鎖状重合体（B）については、モノマーの組成が重要であることがわかる。

【0099】比較例6

直鎖状重合体（B）の代わりに架橋性艶消剤（三菱レイヨン メタブレンF410）を使用する以外は、実施例15（4）と同様に実験を行った。結果を表4に示す。本比較例により直鎖状重合体（B）を使用により艶消し性及び／または外観が改善されることがわかる。

【0100】比較例7

共重合体（B）を使用しない以外は、実施例15（4）と同様に実験を行った。結果を表4に示す。本比較例により直鎖状重合体（B）を使用しないと艶消し性の発現がないことがわかる。

【0101】比較例8

熱可塑性重合体（D-1）を使用しない以外は、実施例15（4）と同様に実験を行った。結果を表4に示す。本比較例により熱可塑性重合体（D-1）を使用しないと良好なフィルムが得られないことがわかる。

【0102】比較例9

表3のように直鎖状重合体（B）中の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル量を85重量%使用する以外は実施例15（4）と同様に製膜を行った。結果を表4に示す。本比較例により直鎖状重合体（B）中の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルの量が80重量%をこえて使用すると良好なフィルムが得られないことがわかる。

【0103】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物および該熱可塑性樹脂組成物から得られるフィルム状物を表面層に有することを特徴とする積層物は、表面状態を損なわず＊

＊に、従来の艶消剤を用いた場合には不十分であった艶消性及び／又は外観が大きく改善されるので、工業上優れた効果を奏する。

フロントページの続き

(72)発明者 畠山 宏毅
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内